



式4円 式4円

(40027)

優先権主張 米国 1974年 7月1日 出願番号 485046

特許 昭和50年7月1日

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-29425

⑫公開日 昭51.(1976) 3.12

⑬特願昭 50-80562

⑭出願日 昭50.(1975) 7.1

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号 6784 43

6666 43 6703 4A

6666 43

6664 43

⑮日本分類

16 B612

16 B601

16 B611.2

16 B011.2

13B933

⑯Int.Cl²

C07C 63/08

C07C 41/20

C07C 47/06

C07C 41/04

B01J 23/44

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

モリシヨクサヤンニヨル
接触的酸化法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国ケンタッキー州 エルランガー
ロカスト ストリート 107

氏名 ジョン アンドリユー スチベン (外2名)

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク
パーク アベニュー 99

名称 ナショナル テイスタイズ アンド
ケミカル コーポレーション

代表者 クリフオード イー オーマン

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都渋谷区桜ケ丘2-4番8号
テサンマンシヨウ新南平台(電話 476-2571)

氏名 井堀士 (6343) 川 瀬 良 治 (外1名)

明 細 書

1. 発明の名称

接触的酸化法

2. 特許請求の範囲

金属ベラジウムの接触的に有効な量を含む支持された触媒組成物上で供給原料中エチレンと酸素の他に水を加えて反応させる酢酸製法において、この方法をいかに原子1個当たり2-4個の酸素原子をもつ含有触媒活性剤の存在において行なうことを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接触酸化法に関する。

エチレンとアセトアルデヒドの蒸気相酸化はよく知られている。例えば米国特許第3,131,223号により例証されるワッカー(Wacker)法において、酸素含有ガスと水蒸気と共にエチレンを貴金属化合物触媒上をとおしてアルデヒドを生成する。陰イオン濃度を増加する為酸類、例えば硫酸、硝酸、塩酸、りん酸又は酢酸を用いて(米国特許第3,131,223号又は第3,057,915号)貴金属触媒成分を酸化状態に保つドレックス成分の使用(米国特許第3,131,223号、第3,057,915号、又は第3,301,905号)はこの酸な操作における触媒活性の増加と記載されている。貴金属触媒の使用は米国特許第3,439,044号に発表されている。しかし上記の方法はすべて、主反応生成物はアセトアルデヒドで、反応中僅少量の酢酸が副産物として生成されている。

ドを生成する。陰イオン濃度を増加する為酸類、例えば硫酸、硝酸、塩酸、りん酸又は酢酸を用いて(米国特許第

3,131,223号又は第3,057,915号)貴金属触媒成分を酸化状態に保つドレックス成分の使用(米国特許第3,131,223号、第3,057,915号、又は第3,301,905号)はこの酸な操作における触媒活性の増加と記載されている。貴金属触媒の使用は米国特許第3,439,044号に発表されている。しかし上記の方法はすべて、主反応生成物はアセトアルデヒドで、反応中僅少量の酢酸が副産物として生成されている。

米国特許第3,534,093号は金属ベラジウム又はベラジウム-金合金触媒の存在におけるエチレンの酸化によるアセトアルデヒド、酢酸および無水酢酸の製造法を発表している。

エチレンから酢酸製造の工業的方法是オレフィンをエタノール

ールに水と和し脱水素作用によりエタノールを酸化的に脱水素してアセトアルデヒドと次いでアセトアルデヒドを酢酸に酸化するかあるいは先づエチレンをアセトアルデヒドに酸化しらがつた条件で第2回酸化をして酢酸を得るものである。

塩化パラジウムおよび酸化パラジウム又はモリブデンを含む触媒の存在におけるエチレン酸化の1度蒸気相法は米国特許第3,240,805号に記載されている。この様な目的の為に貴金属、I、VおよびVI族の遷移金属化合物、アルカリ金属化合物およびIII-V族の遷移金属元素の化合物を含む組合せ触媒の使用は米国特許第3,293,291号に書かれている。パラジウムの塩又は配位化合物および鉄、コバルト又はマンガンのカルボキシル酸塩の触媒混合物を用いる変法は米国特許第3,459,796号に発表されている。英国特許第1,142,897号は他の触媒系、即ち金属パラジウムと遷移金属酸化物又は塩の支持混合物をエチレンを基本

に酸化する蒸気相法を発表している。他のりん酸塩類、ピロりん酸塩類、有機りん化合物類等はこの酸化系において同様に作用しないからりん酸は明らかに独特のものである。

貴金属触媒の存在におけるエチレンの選択酸化をさせる為には、先づ完全な酸化反応を調整し次いで部分酸化を選択的に始めなければならない。出願人らはある種のいかなる化合物が貴金属触媒が選択的酸化触媒となる様にそれを調節し、この触媒が蒸気相、液相又はしたたる状態の反応系に使用出来ることを発見したのである。

本発明はエチレンと酸素の供給原料中に水を加え金属パラジウムの塩触媒の有効量を含む支持された触媒組成物上をとめて反応させ、かつこの方法をいかなる原子1個当り酸素原子2-4個をもついかなる含有触媒変性剤の存在において行なり酢酸の製造法に關する。

エチレンを金属パラジウムの塩触媒の有効量とある種の触媒

とした酢酸製造に使用することを提案している。一般にしかしこれらの方法を工業的に採用することは比較的多量の副成物アセトアルデヒドが同時に生成しおよび/又は燃焼して二酸化炭素となるエチレン反応体の付随する多量の損失があるので不可能である。

J. Am. Chem. Soc., 50, 2872, 中記
レヤゾンとスウエーリゲン (Reyerson and Swearingen) は100°Cにおいて支持されたパラジウム又は白金触媒の存在においてエチレンが二酸化炭素と水に効率よく酸化されることを認めたとしている。本出願人らはこのことを確かめ同じ生成物が支持物の性質に關係なく得られることを認めたものである。

米国特許出願通し番号第197,528号、今や特許第3,792,087号は担体に支持されりん酸で含浸された金属パラジウムの存在において酸素を用いてエチレンを酢酸

変性剤を含む触媒組成物の存在において酸化した場合酢酸が選択的に生成されることは発見されている。この方法は高温において異成分から成る触媒接触系、例えば固定、移動又は流動触媒床を用いる系を使つて行なう。この触媒は蒸気相および液相系においておよびしたたる状態又は滴下相系ともよばれる混合蒸気-液相系においても使用出来る。

本発明によれば、供給されるエチレン、酸素および水より成る反応体は触媒と接触し次の反応(しかしこの機構は完全に了解されていない。):



により選択的に酢酸を形成する。

液相相反応は、エチレン、酸素および水のガス状反応混合物を更に、希釈して、又は、希釈せずに触媒と接触させて行なう。ガス状混合物は触媒と適当

な方法で、触媒を固定又は移動床におくか又は流動床操業を利用するかして接触させることが出来る。

蒸気相反応は約100°—250°Cの温度範囲内で適当に行なうが約220°C迄が好ましい。250°C以上の温度は適度のエチレン燃焼をおこし副反応、例えばエチレン重合をおこす。大気圧又は高圧の例れも使いるが、高圧はある程度生成物転化を増す。反応は約20気圧迄の圧力に影響される。しかし一般に蒸気相法は大気圧より幾分高い圧、例えば約10気圧迄の圧力で行うのが生産性および触媒効率を増す為好ましい。

液相反応は約60°—220°Cの温度範囲内で適当に行なわれるが約90°—200°Cが好ましい。反応体を液相に保つ為普通高圧が必要で圧力は約100気圧迄になり得る。一般に液相法を80気圧迄の圧力で行なうのがよい。

エチレンは純粋な形で用いる、あるいは不活性希釈剤

として供給混合物に混つて少量、例えばその約50モルパーセント迄のメタン、エタン又はプロパンの様な飽和炭化水素を含むという意味で不純でもよい。供給酸素も同様に酸素又は空気や酸素を加えた空気の様な酸素を含むガス混合物でよい。これらの物質の外に本発明の方法で反応させる供給混合物は二酸化炭素、窒素又は酢酸の様な不活性希釈剤を含むことが出来る。酢酸は蒸気相法において供給水の一部を代替出来る、それにより副産物における操作熱負荷を減少しうる。

エチレンと酸素の化学量論的割合、即ちその等モル割合を本発明の方法で用いるが、この組成は普通燃焼性範囲内である。したがって酸素不足の供給原料で操業するのがよい。即ち存在する酸素は限定反応体である。この様な供給原料は酸素約5—20モルパーセントを含む。供給原料に不活性希釈剤として酢酸を添加することは酸素不足の供給原料に対する

燃焼性限度を広げるに特に有効である。

酢酸生成式は反応体として水を必要としない。しかし実際には酢酸への高い転化率と選択性には供給原料に水を含んでいる時に得られているのである。水は反応熱の幾分を除去するにも役立つ。蒸気相反応において水の相対量は酸素モル当り約0.2—1.0モルの範囲であり約1—8モルが好ましい。液相系においては、反応媒質として水又は酢酸水溶液が用いられ水の酸素に対するモル比は酸素モル当り実質的に高く例えば100モル迄である。

上記のとおり反応混合物は接触的に有効量の金属パラジウムといふ活性剤を混合した支持された触媒組成物と接触させる。触媒中に便利に用いられる担体にはシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、活性炭素等の様な炭素、チタニア、ジルコニア又はガラス粒が支持された触媒材料として用いられる。支持物はいわゆる活性剤および金属パラジウムを単独又は

混合し、合金とし又は他の金属(ラング(Lange)のHandbook of Chemistry 改訂10版60—61ページの元素の周期表のI B又はVIII表から選ばれた物質。)との固体溶液の形で含浸させられ又は支持物上に沈着させられる。接触の有効量の金属パラジウムといふ活性剤はどんな望む方法順序でも触媒担体上に沈着又は担体中に含浸させられ、その形成された組合せ支持された触媒組成物は本発明の方法において活性をもつのである。

金属パラジウムは支持された触媒組成物の0.01乃至6重量百分の量で混合されるが、約0.1乃至5重量百分が好ましい。金は触媒安定性を改善し活性を促進するからパラジウム-金組合せ触媒を用いるとなおよい。金は支持された触媒組成物の約0.01—5重量百分、出来れば約0.1—3重量百分でよい。パラジウム対金の重量比は約1:3—3:1の間で変えうるが約2:1が好ましい。

支持物上への触媒金属の沈着は普通の方法で行う。

ある種のいおう含有変性剤がエチレンの酢酸への酸化を促進しエチレンの炭素酸化物と水への完全酸化を防ぐ点で貴

金属触媒の改良に用途があることを発見している。応用出来

るとわかっている変性剤は二酸化いおう、三酸化いおう、

ポートルエンスルホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムカリウムである。

本発明に用いるいおう変性剤は各々いおう原子と結合して

いる少くとも2個の酸素原子をもつことが必要で、3又は4

個の酸素原子をもちうる。故に変性剤は酸化物類又は無機か

および有機酸類およびそれらの塩類の例れでもよい。酸化物は

SO₂、およびSO₃であり、無機酸は亜硫酸および硫酸であ

る。有機酸は炭素原子に結合したいおうを含むスルホン酸類、

例えばソーナフタレンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、お

よび1、3、6-ナフタレンスルホン酸がある。無機および

SO₂、の水溶液は適々の温度で水にガス状SO₂を飽和させ

てつくりうる。または未だ亜硫酸溶液は低濃度で使用出来

る。三酸化いおうは強塩で液体である。触媒上に25°-200

°で蒸気をととしてそれで触媒を変性するのは便利である。

蒸気、アルゴン又はヘリウムの様な不活性ガスは触媒上に

SO₂、蒸気を送るに役立つ。

或は、トリフルオロメタンスルホン酸、ポートルエンスル

ホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸コバルト、硫酸マンガンお

よび硫酸アルミニウムカリウムはそのいおう変性剤の水溶液

で触媒に侵襲させて付けることが出来る。触媒は次いで使用

前乾燥する。

反応途中でいおう変性剤の追加量を反応域に連続又は間け

つ的に加えることが出来ることはこの分野の知識ある者には

認められるであろう。一例として、亜硫酸溶液は反応域に供

有機酸の応用出来る塩類にはベンゼンスルホン酸ナトリウム、

硫酸コバルトおよび亜硫酸カリウムの様な1族からIV族の金

属および遷移金属塩類がある。

いおう化合物の濃度は支持された触媒組成物の約0.05-

25重量%の範囲、出来れば約0.1乃至15重量%がよい。

いおう化合物の濃度は支持物およびいおう化合物それ自体の

性質によつて変えられる。例えば炭素に支持された触媒は

25°においてさえ酸に多量のガス状SO₂を吸収する。(0.8

乃至7%)シリカおよびアルミナに支持された触媒は

この温度ではSO₂の吸収が少い。(約0.05-2%程度)

故に25°より高い温度で触媒をガス状SO₂で処理するの

が便利である。処理温度は25°-300°の範囲がよい。ガ

ス状二酸化いおうは望む温度で純粋状態で空気又は酸素で

希釈しても触媒上に供給出来る。惰性触媒は上記温度範囲内

で触媒上を湿潤空気と二酸化いおうをととして製造出来る。

給される水中に混合出来る。

下記実施例は本発明を例証する為に記述するもので、それ

を限定する意図はない。特に所らない限り本明細書をおし

てすべての部およびパーセントは重量基準であり温度はすべ

て摂氏であらわしている。更に本明細書中の生成物生成の

選択性とは下のとおり規定する：

$$\text{選択性} = \frac{\text{生成した生成物モル数}}{\text{反応した特定反応体モル数}}$$

触媒製造

実施例 1

炭素支持体上にパラジウム1.3重量%と金0.6重量%

より成る触媒60gをガラス管に入れた。室温で11ml/分

の速度でガス状二酸化いおうを触媒におとした。しばらくの

内に触媒床の温度が吸収熱の為26°から75°に上昇した。

ガス供給を1時間づつ休んで試料を回転フィルム蒸発器中
55℃で1時間18mm圧で排気した。触媒の重量増加1.14g
であつた。

実施例 2

シリカ担体上にパラジウム1.3%と金2.6%をつけた
触媒60.49gを炉内にある垂直ガラス管中に入れ200
℃に加熱しながら触媒に湿潤空気(室温で水飽和の空気)と
共に80、蒸気をととした。この温度を80、一空気供給の
もとで30分間休めた。(全流量は80、: 空気1: 1で
6ml/分であつた。)触媒重量増2.66gであつた。

実施例 3

シリカーアルミナ上にパラジウム0.6%と金0.6%の
触媒9.4gに80、蒸気と湿潤空気(水2-3容量を含む
空気)をとしながら200℃に加熱した。200℃の温度
で30分間80、一湿潤空気供給をつづけた。次いで処理触媒

を乾燥空気のもとで冷却した。触媒の重量増加0.11gで
あつた。

実施例 4

液体三酸化いかりを入れた飽和器に室温で窒素ガスをとこ
した。炭素上にパラジウム1.3%と金0.6%をつけた触
媒9.8gを入れたガラス管に窒素で稀釈した三酸化いかり
蒸気をととした。この処理を30分間づつたがその間に温
度は65℃に上昇した。次いで窒素で15分間の系をパー
ジシ試料を18mm圧55℃で90分間排気した。触媒の重量
増1.46gであつた。

実施例 5

シリカ上にパラジウム1.3%と金0.6%を含む触媒6
gにKH80、の溶液(0.25g/10ml)を加えた。混
合液を減圧55℃で濃縮し最後に酸性触媒を1mm圧60℃で
真空乾燥した。この触媒はKH80、4重量%を含んでいた。

実施例 6

125ml容量調節液付平底フラスコにシリカ主体の触媒5
gを入れた。これに95%硫酸0.018gを含む水溶液8.8
mlを加えた。混合物を濃縮し真空乾燥した。シリカ主体触媒
は全試料重量基準でパラジウム1.3%、金0.6%および
硫酸0.35%を含んでいた。

蒸気相エチレン酸化、一般実験方法

0. D. 5/8" 長さ11" で触媒中にサーモウエルをつ
け入口と出口をもつステンレス鋼反応器にわいて酸性
触媒12mlを入れた。反応器を電氣的に巻いた真鍮管により
加熱した。調節バイロメーターで温度を保つた。用いた反応
温度は触媒床中のものであつた。

エチレンと酸素を1:1乃至10:1のモル供給比で補正
した回転計から供給した。水はシンジジ型ポンプから連続供
給した。総合供給物、即ちエチレン、酸素および水は反応器

の上にある予熱部をとし導いた。予熱器中の温度は反応器
中の温度と同一であつた。系の圧は逆圧引下げバルブによ
り望む様保持した。供給反応体の全モル数を変更することによ
つて接触時間を3乃至36秒に変えた。

引下げバルブ直後に、排出ガスを乾燥する生成物を捕集す
る為硫酸およびドライアイス-ジプロパノール浴中で冷却
した。この生成物の酢酸とアセトアルデヒドを分析した。非
乾燥ガスは排出酸素量と燃焼生成物濃度をしらべる為分析し
た。

実施例 7

1150ml/gの表面積をもつ12×30メッシュ炭素担体
上につけたパラジウム1.3%と金0.6%より成る触媒
6.26g(12ml)を反応器中に入れ約120℃に熱した。
供給エチレン、(4.98L/時)酸素(0.97L/時)およ
び水(3.14ml/時)を予熱器の直前で併せた。次いで蒸気

を反応器に導いた。反応熱が出る為触媒の実際の温度は約150℃であつた。C, H, : O, : H, Oの供給モル比5:1:4は75 psigにおいて保つた。

2時間平衡させ1時間試料をとり分析した。酢酸生成量はパラジウムのグラム当り14%となつた。酸素転化率78%で、エチレンの酢酸への選択性74%であつた。また反応したエチレンの10%はアセトアルデヒドに転化し16%は燃えてCO₂となつた。

この試料採取は触媒活性と安定性を追求する為に計画にそつてつづけた。100時間操業の後、酢酸生成は時間当りパラジウムグラム当り13.5%となつた。供給酸素の転化率は60%となつた。エチレンの酢酸選択率は85%、アセトアルデヒドに2%、燃焼生成物に13%となつた。

実施例 8

本実施例は温度、圧力および供給モル比の影響を明らかに

反応温度 ℃	反応圧 Psig	供給モル比 O ₂ :H ₂ :C ₂ H ₄	Pd当り ROACの 時間	O ₂ 転化 %	選択性%		
					ROAC	HAC	CO ₂
150	50	5 1 4	14	39	78	14	8
155	75	5 1 4	20	57	79	10	11
160	75	5 1 4	25	65	83	9	8
165	75	5 1 4	24	62	82	9	9
165	75	4 1 5	20	58	78	9	12
170	75	4 1 5	21	64	78	8	14
170	75	3 1 6	16	48	74	13	13

ROAC=酢酸

HAC=アセトアルデヒド

実施例 9-26

これらの実施例は更にいかにで変性した触媒の有用性を示し明細書の詳細を確かめるものである。要約すれば

実施例

9はPd+Au/シリカ触媒の存在における完全な燃焼を示している。

10はSO₂のみで他の生成物が生成されないことを確認している。

11はSO₂で変性されたPd+Au/炭素触媒の活性を示している。

12はSO₂で変性されたPd触媒の活性を示している。

13は低金属負荷である。

14はPdとSO₂をつけたシリカ-アルミナ支持物。

15は高金属負荷である。

16はH₂, SO₂, とSO₂、変性剤の組合せ。

している。シリカ上にパラジウム1.3%と金0.6%とSO₂0.14%をつけた表面積100m²/gをもつ1/8"×1/8"押し出し触媒(4.16g、12ml)を用いた。接触時間は10乃至20秒に変えた。

17は SiO_2 で変性したシリカ触媒。

18は SiO_2 で変性した炭素触媒。

19は KH_2PO_4 で変性したシリカ触媒。

20は KH_2PO_4 で変性した炭素触媒。

21は MnSO_4 変性剤。

22は $\text{AlK}(\text{SiO}_3)_2$ 変性剤。

23は H_2SiO_3 変性剤。

24は CF_3SiO_3 変性剤。

25は Pd と SiO_2 をつけたチタニア支持体。

26は Au 、 Pd および SiO_2 をつけたシリコニア支持体。

これらの各実施例において、エチレン：酸素：水の供給モ
ル比は5：1：4であつた。次液中 HOAc は酢酸をあらわ
し HAc はアセトアルデヒドをあらわす。

実施例 No.	触 媒	触媒重量 g	反応温度 ℃	反応圧 atm	Pd 当り HOAc の 1時間 濃度 %	選択性 %		
						HOAc	HAc	C_2H_4
9	シリカ上 $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$	4.2	150	50	0	94	0	100
10	シリカ上 $\text{SiO}_2 1.6\%$	4.4	150	50	0	0	0	0
11	炭素上 $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{SiO}_2 3.7\%$	6.2	150	50	16	70	85	5
12	" $\text{Pd} 1\%$ 、 $\text{SiO}_2 1\%$	6.3	150	75	4	24	53	20
13	シリカ上 $\text{Pd} 0.4\%$ 、 $\text{Au} 0.8\%$ 、 $\text{SiO}_2 1.1\%$	4.0	150	75	44	29	80	14
14	シリカ-アルミナ上 $\text{Pd} 0.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 3.7\%$	6.2	170	75	4	44	24	0
15	炭素上 $\text{Pd} 3\%$ 、 $\text{Au} 1.2\%$ 、 $\text{SiO}_2 2.3\%$	6.5	150	50	6	100	62	9
16	" $\text{Pd} 1.2\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3 0.4\%$ 、 $\text{SiO}_2 4\%$	6.3	170	75	15	80	78	0
17	シリカ上 $\text{Pd} 1.1\%$ 、 $\text{Au} 0.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 12\%$	4.5	150	75	10	38	59	27
18	炭素上 $\text{Pd} 1.1\%$ 、 $\text{Au} 0.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 13\%$	9.3	170	100	16	65	76	10
19	シリカ上 $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 4\%$	4.0	170	75	11	39	70	5
20	炭素上 $\text{Pd} 1.2\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 8\%$	6.0	150	75	8	44	69	0
21	" $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{MnSO}_4 4\%$	6.1	150	75	9	39	82	3
22	シリカ上 $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{AlK}(\text{SiO}_3)_2 2\%$	4.1	150	75	4	22	59	5
23	" $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3 0.4\%$	4.2	150	50	12	36	83	8
24	Al_2O_3 上 $\text{Pd} 1.2\%$ 、 $\text{Au} 0.5\%$ 、 $\text{CF}_3\text{SiO}_2\text{H} 10\%$	13.8	150	50	10	100	79	0
25	チタニア上 $\text{Pd} 0.5\%$ 、 $\text{SiO}_2 3.3\%$	10.5	160	100	17	33	82	6
26	シリコニア上 $\text{Pd} 1.3\%$ 、 $\text{Au} 0.6\%$ 、 $\text{SiO}_2 1.8\%$	14.5	150	75	6	68	66	22

液相エチレン酸化

この製造は70mlステンレススチール反応器中で行なつた。方法は反応器にパラジウムをつけた触媒と反応媒質を加えたのである。系を閉じエチレンと空気で窒圧、5-100気圧に圧力を上げた。反応器をいれて加熱し前記時間としたり。(60℃から200℃に0.5乃至5時間)

反応時間の終りに反応器を温水で冷却し排出ガスを分析して残留酸素と燃焼生成物をしらべた。液体生成物を通過して触媒を除き酢酸、アセトアルデヒドおよび他の酸化生成物をしらべた。

次の実施例はこの方法を更に例証するものである。

実施例 27

反応器に炭素上Pd5%の触媒0.98g(Pd0.4ミリモル)、脱イオン水10ml(0.5モル)、98%硫酸0.048g(0.46ミリモル)を入れた。反応器を閉じエチ

レンを流して27気圧とし、いれて空気を全圧力55気圧とした。C、H、O、H、O、Nのモル比は5:1:44:4であつた。反応器内内容物は100℃で1時間としたりした。

反応生成物および排出ガスの分析により酢酸生成は毎時パラジウムグラム当り5ミリモル又は6%の酢酸となつた。酸素転化率94%でエチレンの酢酸への選択性80%であつた。

実施例 28

実施例27における硫酸をアールエンズルホン酸1.6g(9.5ミリモル)で置換し毎時パラジウムグラム当り酢酸生成3.7ミリモル又は4.4%となつた。エチレンの酢酸への選択性値56%で、アセトアルデヒドへ29%、二酸化炭素へ15%であつた。

実施例 29

実施例27のいかり変性剤として、トリフルオロメタンス

ルホン酸(9ミリモル)を使つた場合毎時パラジウムグラム当り酢酸5ミリモルが生成された。酸素転化率97%でエチレン基の酢酸選択性61%であつた。またエチレンの一部はアセトアルデヒドに(25%)また一部は二酸化炭素に(13%)酸化された。

上記の実施例はいくつかの変性剤の値か量を含む触媒系の使用を例証した。りん酸変性触媒(米国特許出願通し番号197,528号明特許第3,792,087号)を使つて試験する結果が得られているが、これは実質的多量のりん酸の使用を必要としこれは本来取扱い難い。変性剤使用上の差異を次の比較表で例証するが、実験条件はすべて同一とした。

実施例	触媒	変性剤	Pd 5% 当り HOAc % 1 時 間	
			11.9	11.9
A	SiO ₂ 上 Pd1.3%, Au0.6%	H ₂ SO ₄ 0.4%	11.9	11.9
B	SiO ₂ 上 Pd1.3%, Au0.6%	SO ₂ 0.7%	12.0	11.9
C	SiO ₂ 上 Pd1.0%, Au0.5%	H ₃ PO ₄ 25%	11.9	0.87
D	SiO ₂ 上 Pd1.3%, Au0.6%	H ₃ PO ₄ 0.4%	0.87	

実施例 A と B は本発明の変性剤の少量が有効なことを示している。実施例 C はりん酸を使用して匹配する結果を得ているが非常に多量を使っている。実施例 D は A と B のいふ変性剤と同量のりん酸は効果ないことを示している。

以上から本発明がエチレン酸化による脂肪酸の過剰の生成の改良法を提供することは明らかである。

本発明の実施態様は次のとおりである。

- (1) 前記特許請求の範囲に記載の方法。
- (2) 上記(1)において、上記金属パラジウムの接触的に有効な量が支持された触媒組成物の約 0.01-6 重量%でありかつ上記いふ変性剤が支持された触媒組成物の約 0.05-25 重量%の量で触媒支持体に含浸せられている方法。
- (3) 上記(2)において、金属パラジウムが約 0.1-5 重量%でありかついふ変性剤の量が約 0.1-15 重量%である方法。

- (4) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、上記反応を液相で行なわせる方法。

- (5) 上記(4)において、上記反応を約 60乃至250°Cの範囲内の高温および約 1乃至100気圧の圧力で行なう方法。

- (6) 上記(4)において、上記反応を約 60-220°Cの温度で行なう方法。

- (7) 上記(4)において、エチレン、酸素および水の混合物が 5-20モルの酸素および酸素モル当り 0.2-100モルの水を含む方法。

- (8) 上記(1)から(3)の方法において、上記反応を蒸気相で行なわせる方法。

- (9) 上記(8)において、エチレン、酸素および水の混合物が 5-20モルの酸素および酸素モル当り 0.2-100モルの水蒸気を含む方法。

- (10) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、上記支持された触媒組成物が更に支持された触媒組成物の約 0.01-5 重量%の量で金属金を含む方法。

- (11) 上記(4)において、上記金属金が 0.1-3 重量%の量である方法。

- (12) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、いふ変性剤が酸化物、有機酸、有機塩又はそれら酸類の塩である方法。

- (13) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、いふ変性剤が二酸化いふ、三酸化いふ、亜硫酸、硫酸、スルホン酸又はそれら酸類の塩類から選ばれる方法。

- (14) 上記(1)から(3)のいずれかにおいて、上記いふ変性剤がベンゼン硫酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、硫酸コバルト、硫酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸、酸性硫酸カリウム、硫酸マグネシウム又は硫酸アルミニウムカリウムから選ばれる方法。

5. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委任状及訳文 | 各 1 通 |
| (3) 優先権証明書及訳文 | 各 1 通 |

6. 上記以外の発明者及代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ
エルラン レーン 4326

氏名 ジェームス オーガスト ハイネンカンブ

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州 07960
モリスストン スカイライン ドライブ 23

氏名 アービング レスター マドブ

(2) 代理人

住所 東京都渋谷区桜ヶ丘 2-4 番 8 号
チサンマンション新南平台 (電話 476-2571)

氏名 井理士 (6706) 吉 野 孝 義